

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-221971

発明の名称

H 01 M 4/86

G 01 N 27/30

H 01 M 12/06

特許庁長官

特許庁長官

Z 7268-5H

7363-2G

7268-5H

公開 昭和59年(1984)12月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑬ 空気電極

⑭ 特 願 昭58-96535

⑮ 出 願 昭58(1983) 5 月30日

⑯ 発 明 者 高田耕一

京都市東山区本町15丁目751-1
6

⑰ 発 明 者 松家英彦

大阪市東淀川区三國本町 1 丁目
15の4の703

⑱ 発 明 者 林博史

大津市花園町17-10

⑲ 出 願 人

三洋化成工業株式会社

京都市東山区一橋野本町11番地
の1

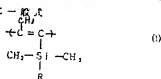
明 細 書

1. 発明の名称

空気電極

2. 背景技術の説明

1. 酸腐ガスの電気化学的還元作用を有し集電体を兼ねる多孔質合金からなる電極本体のガス側表面に一般式



(式中RはC₁-12のアルキル基である。)で示されるγ-モノアルキルジメチルシリロプロピンの重合体よりなる撥水性のガス透過膜を有することを特徴とする空気電極。

2. 一般式(1)におけるRがメチル基である特許請求の範囲開示：下記図の空気電極。

3. 発明の詳細な説明

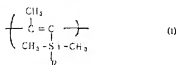
本発明は空気電極に関する。さらに詳しくは水素/酸素燃料電池、金属/空気電池および膜素センサー用に適した空気電極に関する。

従来の空気電極は例えば薄型の空気/亜鉛電池の様に、薄くて完全に腐蝕がなく、しかも重負荷放電が要求される用途においては、問題を有する。たとえば、撥水性膜としてフッ素樹脂粉末を焼結して得た多孔体をを用いた場合、約20mA/cm²程度というかなり重負荷の連続放電を行う事ができるが、孔径が完全に揃っておらず大きな孔径の孔が存在する事から、空気電極の対極での体積膨張等によつて電池内上昇を生ずると、特に蓄電型の場合には腐蝕を引き起す場合もある。

一方、腐蝕を防止するために薄いガス透過性の無孔のフィルムを溶剤系を用いてガス側に設けた空気電極においては、完全に腐蝕を防止できるが、フィルムの酸素透過性が低いために10mA/cm²以上の大電流で連続して放電を行うのは困難となる。

本発明は、上記の従来の空気電極の欠点に鑑み、重負荷放電が可能で、かつ腐蝕をより完全に防止できる様な空気電極を提供する事を目的として鋭意検討した結果、本発明に到達した。

にならる本発明は酸素ガスの電気化学的還元作用を有し気電体を兼ねる多孔質金属からなる電極本体のガス側表面に一般式



(式中、RはC₁~12のアルキル基である。)

で示される1-モノアルキルジメチルシリルプロピル重合体よりなる親水性のガス透過膜を有することを特徴とする空気電極である。

1-モノアルキルジメチルシリルプロピンとしては1-トリメチルシリルプロピン、1-モノ-n-アロピルジメチルシリルプロピン、1-モノ-n-ヘキシルジメチルシリルプロピン、1-モノ-n-デシルジメチルシリルプロピンおよびこれらの2種以上の混合物があげられる。

1-モノアルキルジメチルシリルプロピンの重合体およびその製造の詳細については本出願人が昭和58年5月13日付で出願した「重合体の製

法」に記載されている。

得られた1-モノアルキルジメチルシリルプロピンの重合体は高い分子重をもち、無限粘度にして通常0.5(d4/4)以上である。重合体は芳香族炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレンなど);ハロゲン化炭化水素(四塩化炭素、クロロホルムなど)、およびこれらの2種以上の混合物に溶解する。

本発明における酸素ガスの電気化学的還元作用を有する多孔質金属からなる電極本体としては、銀のフィルター、ラネ・ニッケル以外に、銀・ニッケルの焼結基板、難溶金属、ニッケルメッキしたステンレススチールの細いワイヤの圧縮体、及びこれらに金、パラジウム、銅をメッキしたもの等を用いる事ができる。さらに電極本体として孔径が0.1~10μmの多孔質体を用いる事により一層優れた特性のものが得られる。

この電極本体のガス側表面に1-モノアルキルジメチルシリルプロピン重合体よりなる親水性のガス透過膜を有するようにして空気電極を得る。

具体的な空気電極の作成法としては(1)多孔質金属からなる電極本体のガス側表面に1-モノアルキルジメチルシリルプロピン重合体を溶解した溶液を塗布し、乾燥する方法、(2)別に該重合体の薄膜を形成させ電極本体ガス側表面に接合させる方法、(3)スパッタにより電極本体ガス側表面に付着させ薄膜を形成させる方法などがあげられる。

(1)の方法において、該重合体を溶解させる溶媒(前記したもの)に溶解させる濃度は0.1~10%が好ましい。0.1%未満になると形成された膜にピンホールが生じやすく、10%より多くなると粘度があがりすぎ塗布がむずかしい。

塗布の方法としては、ローターで塗布する方法、スピンコートで塗布する方法などがあげられる。乾燥は真空乾燥、減圧乾燥のいずれでもよい。

(2)の別法に薄膜を形成させる方法においては、メガガラス板、アクリル板、セラム板、金属など平坦な基板上に重合体溶液を塗布してから乾燥して均一膜を形成する。得られた均一膜は多孔質金属からなる電極本体に圧着を行うことができる。

(3)の方法において、スパッタにより電極本体に薄膜を形成させる方法としては、通常の高周波スパッタリング装置で行うことができる。このようにして(1)(2)はいずれかの方法で作成された電極表面の透過膜の厚さは0.1ミクロンから100ミクロンまで任意の厚さとすることができると好ましくは0.5ミクロンから10ミクロン程度の厚さである。0.1ミクロン未満ではピンホールが生じやすく、100ミクロンより大きくなると大電流の放電に過ぎない。

以上のように作成された1-モノアルキルジメチルシリルプロピンの透過膜上に更に任意の表面処理を行うこともできる。たとえば金属酸化物(たとえば酸化スズ)をスパッタリングで蒸着することにより複合膜を作成することも可能である。(化学工業時報、昭和58年3月15日、1頁)。このようにすると水蒸気透過性が得られる。

次に本発明の空気電極の一例を図で示すと第1図のようになる。つまり外気に触れる部分に一般式(1)で示される1-モノアルキルジメチルシリル

ロビン重合体よりなる撥水性、選択性のガス透過膜があり、次に酸気ガスの電気化学的還元電極を形成する多孔質金属網からなる電極本体があり空気電極を形成している。次にセパレーター（通常のものたとえばポリアミド製またはフッ化プロピレン製の不織布）(a)を介して負極（合金）（通常のセのたとえば水銀アマルガム化したゲル状の電極）(b)に接している。

本発明の空気電極は酸素透過性がきわめてよい重合体透過膜を使用することにより $20 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ 以上の大流量の酸素供給が可能であり、しかも空気電極のガス側の腐蝕を完全に防止し、その上、透過膜はゲル状に加工しやすいという効果を奏する。

以下実施例、参考例および試験例により本発明をさらに説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

本発明の空気電極に使用されている 1-モノアルキルジメチルシリルプロピン重合体のフィルムおよび比較として市販の溶存酸素計に使用されて

いる FEP のフィルム（テトラクロロエチレン-ヘキサクロロプロピレン共重合体）のそれぞれについて酸素透過性を測定した。結果は表 1 のとおりである。

表 1

	$\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}}{\text{sec} \cdot \text{cmHg}}$
TMSP 重合体	5200×10^{-10}
TMSP-DMPSP 重合体	620×10^{-10}
TMSP-DMHSP 重合体	380×10^{-10}
FEP	4×10^{-10}

(注) TMSP: 1-トリメチルシリルプロピン
DMPSP: 1-ジメチルプロピルシリルプロピン
DMHSP: 1-ジメチルヘキシルシリルプロピン

表 1 から 1-モノアルキルジメチルシリルプロピンの重合体は FEP の 100-1000 倍の酸素透過性があることが分る。

試験例 2

第 2 図は試験例 1 で示した TMSP 重合体フィルムを従来の溶存酸素計（市販 YSI 製）の FEP フィルムにとりかえて、そのセンサー材料としての適性

を試験した状態を示したものである。第 2 図において (a) は FEP 浸透センサー (b) は TMSP 浸透センサーである。(c) は水中に導入された窒素バブル管、(d) はマグネティックスターラー、(e) (f) はそれぞれ溶存酸素計の水体である。この場合 TMSP 重合体フィルムと FEP フィルムは同一の厚さのものを用いた。最初窒素を導入する前に水中をマグネティックスターラーで攪拌しながら溶存酸素を測定すると FEP を透過した方のセンサー (e) に融合した溶存酸素計の読みは 85ppm であったが TMSP を透過したセンサー (f) に融合した溶存酸素計の読みは、この酸素計の最大測定範囲である 20ppm をまだオーバーにっており、測定不可能であった。

次に窒素をバブリングしながら両方のメーターを攪拌し、(e) の方は次第にメーターの針はさがり 20 分後には 42ppm の値まで下がり、これ以上下がらなくなった。しかしその時でも溶存酸素計 (f) の読みは酸素計の測定範囲 20ppm をオーバーしており測定できなかった。更に窒素を約 1 時間導入すると、(e) やつと溶存酸素計 (f) の針の目盛りは 20ppm 以

下となった。これらの試験より TMSP 浸透のセンサーは通常の FEP 浸透センサーよりはるかに微量の酸素で働くことが判る。

実施例 1

多孔質金属として、厚さ 0.1 mm 、孔径 $5 \mu\text{m}$ の銀のフィルターを用い、その片面に 1-トリメチルシリルプロピン (TMSP) 重合体の 1% トルエン溶液を厚さ $0.5 \mu\text{m}$ に塗布し乾燥した。多孔質銀上に $5 \mu\text{m}$ の撥水性のガス透過膜ができ空気電極を作成した。

参考例 1

実施例 1 の空気電極を用い第 3 図に示すような空気/亜鉛電池を作成した。第 3 図において、(a) は負極で 3% 重量比の水銀アマルガム化したゲル状の要部である。(b) はポリアミド製の不織布を使用したセパレーターで、水酸化カルシウム水溶液が電解液としてセパレーター中に存在する。(c) は多孔質銀製の集電体を兼ねた電極本体（陽極）で (d) は 1-トリメチルシリルプロピン重合体製の撥水性ガス透過膜である。(e) は水酸化亜鉛電解液を汲取するために渡けられた紙吸紙、(f) は空気孔、(g) は

ガスケット、14は①容器、16は②容器である。この空気／亜鉛電池を各種の電流で5分間放電したところ、5分後の端子電圧が1.0V以下になる電流値は110mA/cm²であつた。また温度45℃、相対湿度90%で上記空気／亜鉛電池を保存したところ200日以内では腐蝕は観察されなかつた。

実施例2

実施例1で作成した空気電極のTMSP重合体表面に更に高真空スパッタリングで酸化スズ皮膜を0.1μの厚さで形成させて空気電極とした。

参考例2

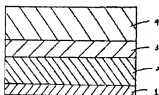
参考例1と同様に実施例2の空気電極を用いて空気／亜鉛電池を作成しその腐蝕性をしらべた。相対湿度90%、温度45℃で保存したところ200日以内でも腐蝕は観察されなかつた。

4. 図面の簡単な説明

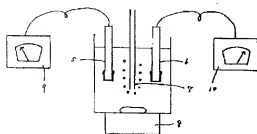
第1図、第3図は断面図、第2図は概念図である。

(1)…ガス透過膜、(2)…電極本体(腐蝕)、(3)…セパレーター、(4)…負極、(5)…空気孔

第1図



第2図



第3図

